

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/008463 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : G21F 9/00, C11D 11/00, 17/00, 3/22, 1/66, 1/92, 1/75, 3/02, 3/10

(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002078

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 4 juillet 2003 (04.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 08537 8 juillet 2002 (08.07.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR). COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES [FR/FR]; 2 rue Paul Dautier BP4, F-78140 VELIZY VILLACOUBLAY (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FAURE, Sylvain [FR/FR]; 24 rue François Morel, F-84120 PERTUIS (FR). FOURNEL, Bruno [FR/FR]; Chemin des Poussins, F-83560 VINON/VERDON (FR). FUENTES, Paul [FR/FR]; 5 Les Jardins de la Chapelle, F-04100 MANOSQUE (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION, FOAM AND METHOD FOR SURFACE DECONTAMINATION

(54) Titre : COMPOSITION, MOUSSE ET PROCEDE DE DECONTAMINATION DE SURFACES

(57) Abstract: The invention concerns a composition for obtaining a gelled aqueous foam capable of decontaminating, stripping or degreasing a surface. The inventive composition comprises one or more surfactants, one or more acid or basic reagents and a gelling agent. The decontaminating foam derived from said composition has long life spans, generally ranging between 1 and 10 hours, ensuring prolonged action on the surface and high decontaminating efficacy. Said foams can be used for eliminating radioactivity from a large size inaccessible installation with complex shape by being simply filled or simply sprayed onto an accessible surface.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition permettant d'obtenir une mousse aqueuse gélifiée capables de décontaminer, décapier ou dégraissier une surface. La composition de la présente invention comprend un ou plusieurs tensioactifs, un ou plusieurs réactifs acides ou basiques et un gélifiant. La mousse de décontamination obtenue à partir de cette composition présente des durées de vie importantes, généralement comprises entre 1 et 10 heures, garantissant un temps d'action prolongé sur la surface et une efficacité de décontamination importante. Ces mousses peuvent être utilisées pour éliminer la radioactivité d'une installation inaccessible, de taille importante et de géométrie complexe par simple remplissage ou par simple pulvérisation sur une surface accessible.

WO 2004/008463 A2

COMPOSITION, MOUSSE ET PROCEDE DE DECONTAMINATION DE
SURFACES

Description

5 La présente invention a pour objet une composition, une solution et une mousse de décontamination. La composition et la solution de la présente invention permettent d'obtenir une mousse aqueuse gélifiée acide ou basique utilisable pour
10 décontaminer des surfaces.

La présente invention trouve par exemple une application dans la décontamination de surfaces métalliques contaminées par exemple par de la graisse, par des dépôts minéraux radioactifs, par une couche
15 d'oxyde très adhérente ou dans la masse.

Elle trouve tout particulièrement un grand intérêt dans la décontamination radioactive, par exemple d'installations nucléaires de grands volumes, de géométrie complexe ou inaccessibles pour lesquelles
20 une économie de réactifs chimiques et d'effluents liquides utilisés est nécessaire. Par exemple, décontaminer l'intérieur des cuves de grands volumes, par exemple de 20 à 100 m³, des usines de retraitement du combustible usé contenant des solutions de produits
25 de fission est difficile du fait qu'il s'agit d'un milieu très irradiant. En effet, le débit de dose peut atteindre jusqu'à 40 GyH en fond de cuve, à une profondeur de -7,5 m. Ce niveau d'irradiation interdit pratiquement toute modification des équipements de cuve
30 existants. En outre, la présence de nombreux serpentins de refroidissement dans les cuves ne permet pas

l'introduction d'outils pour l'application des traitements de décontamination. Enfin, le fluide contaminé ne peut être extrait des cuves dans la perspective de recycler la mousse sans aménagements complémentaires très coûteux. Les moyens de transfert et les lignes d'évacuation des fluides existants doivent donc être utilisés.

Art antérieur

De nombreuses compositions et mousses destinées aux traitements de surfaces, notamment aux traitements de nettoyage, de dégraissage et/ou de décontaminations radioactives de surfaces, ont été élaborées. Malheureusement, elles présentent toutes les mêmes inconvénients : elles ont des durées de vie trop courtes et difficilement contrôlables. En effet, les mousses de l'art antérieur drainent rapidement, en quelques minutes, et présentent une durée de vie, définie comme le temps nécessaire à la transformation totale d'un volume de mousse donné en liquide, allant généralement de 1 à 10 minutes.

Ceci entraîne souvent, pour assurer l'efficacité du traitement, qu'il est nécessaire d'appliquer de manière répétée la mousse sur la surface à traiter. La quantité d'effluents de nettoyage et la difficulté du traitement sont donc augmentées.

En outre, la durée de contact de la mousse avec la surface étant limitée du fait de la durée de vie courte des mousses, les agents de nettoyage et de traitement utilisés doivent souvent être choisis de manière à être très actifs en un temps très réduit.

Seules de fortes concentrations en produits, ou des produits plus corrosifs peuvent donc être utilisés. Ceci entraîne une limitation du type de surface qu'il est possible de traiter, une plus grande pollution, des 5 difficultés accrues de rinçage des surfaces, et une augmentation du coût du traitement.

Il existe donc un réel besoin d'une composition moussante qui permet de surmonter les inconvénients des compositions de l'art antérieur, c'est à dire qui 10 permet notamment de prolonger et de contrôler la durée de vie de la mousse, de réduire la quantité d'effluents, d'utiliser des agents de nettoyage moins corrosifs, d'utiliser ces agents en concentration moindre, ainsi que de réduire la difficulté, la 15 pollution ainsi que le coût du traitement.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour but d'apporter une solution aux nombreux problèmes de l'art 20 antérieur en fournissant une composition destinée à préparer une solution aqueuse moussante permettant de générer une mousse qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur.

La composition de la présente invention 25 comprend :

- un agent tensioactif organique moussant ou un mélange d'agents tensioactifs moussants,
- un agent gélifiant, et éventuellement,
- un agent de décontamination.

30 Les mousses générées à partir de la composition de la présente invention comprennent donc un agent

gélifiant. En effet, de manière inattendue, la durée de vie de cette mousse est considérablement augmentée par rapport aux mousses de l'art antérieur, et la mousse ainsi préparée présente une aptitude nettement améliorée, par rapport aux mousses de l'art antérieur, à rester en contact avec une surface, même verticale, pendant plusieurs heures permettant ainsi d'assurer la décontamination de ladite surface en statique ou en mode pulvérisation. Ce résultat inattendu entraîne une plus grande efficacité du traitement de la surface, le cas échéant avec des concentrations moindres en agents de décontamination, par exemple de nettoyage, dégraissage ou décontamination, et une diminution de la quantité d'effluents produits. En outre, il est possible d'utiliser des agents de décontamination actifs moins corrosifs que ceux de l'art antérieur du fait que le contact de la mousse de la présente invention avec la surface à traiter est prolongé.

Avantageusement, la composition de la présente invention est une solution aqueuse qui comprend par litre de solution :

- 0,2 à 2 % en poids d'un agent tensioactif organique moussant ou d'un mélange d'agents tensioactifs moussants,
- de 0,1 à 1,5 % en poids d'un agent gélifiant, et éventuellement,
- 0,2 à 7 moles d'un agent de décontamination.

Cette solution peut être préparée très facilement, par exemple à la température ambiante, par simple mélange, en ajoutant dans une solution aqueuse,

par exemple de l'eau, le ou les tensioactifs, l'agent gélifiant et, s'il est utile, l'agent de décontamination de la composition de la présente invention.

5 Selon la présente invention, l'agent gélifiant est de préférence biodégradable. Il s'agit avantageusement d'un agent organique épaississant présentant un comportement rhéologique de type pseudo-plastique. Selon l'invention, l'agent gélifiant peut
10 être choisi par exemple dans le groupe comprenant un polymère hydrosoluble ou un hydrocolloïde, un hétéropolysaccharide choisi par exemple dans la famille des polymères polyglucosidiques à chaînes ramifiées trisaccharidiques, comme la gomme xanthane, par exemple
15 le Rhodopol 23 (marque de commerce) commercialisé par la société Rhodia. Il peut aussi être choisi dans le groupe comprenant les dérivés cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose ou un polysaccharide contenant le glucose comme seul monomère, par exemple l'Amigel
20 (marque de commerce) commercialisé par la société Alban Muller Internationnal.

Selon l'invention, l'agent tensioactif peut être un tensioactif non ionique moussant, choisi par exemple dans la famille des alkylpolyglucosides ou des
25 alkylpolyétherglucosides. Ces tensioactifs sont dérivés du glucose naturel et présentent l'avantage d'être biodégradables. A titre d'exemple, on peut citer notamment les tensioactifs "Oramix CG-110" (marque de commerce) commercialisé par la société SEPPIC, le
30 "Glucopon 215" (marque de commerce) commercialisé par la société AMI.

Selon l'invention, l'agent tensioactif peut être un tensioactif amphotère, choisi par exemple dans la famille des sulfobétaines, la famille des alkylamidopropylhydroxysulfobétaines, par exemple 5 l'Amony 675 SB (marque de commerce) commercialisé par SEPPIC, ou dans la famille des amine-oxydes, par exemple l'Aromox MCD-W (marque de commerce), ou l'oxyde de cocodiméthylamine commercialisé par la société Akzo Nobel.

10 La composition de la présente invention peut comprendre un seul tensioactif ou un mélange de tensioactifs choisis par exemple dans les familles précitées.

La composition de la présente invention est 15 présentée principalement comme une composition permettant de générer une mousse de décontamination d'une surface. Bien entendu, la présente invention couvre également toute composition permettant de générer une mousse, quelque soit son utilisation, dès 20 lors qu'elle comprend un agent tensioactif et un agent gélifiant.

Par exemple, la composition de la présente invention peut aussi être une composition comprenant seulement ces deux derniers éléments, et destinée à 25 préparer une mousse de rinçage, ou encore une composition comprenant en outre un agent de traitement de surface et destinée à préparer une mousse de traitement de surface. L'agent de traitement de surface peut être par exemple un antioxydant, un antiseptique, 30 etc.

L'agent de décontamination, lorsqu'il est

présent, est choisi suivant l'usage auquel la composition est destinée. Lorsque la composition est destinée à générer une mousse de décontamination, l'agent actif est choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface à décontaminer, par exemple un acide ou un mélange d'acides, une base ou un mélange de bases, un oxydant, par exemple H₂O₂, un réducteur, un désinfectant, etc. L'homme du métier saura choisir l'agent de décontamination suivant ses besoins.

Selon l'invention, l'agent actif de décontamination peut être un acide ou un mélange d'acides, par exemple inorganique(s), avantageusement choisi(s) dans le groupe comprenant l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique l'acide phosphorique et l'acide oxalique. Selon l'invention, l'acide est avantageusement présent à une concentration de 0,2 à 7 moles, de préférence de 0,3 à 7 moles, de préférence encore de 1 à 4 moles. Ces fourchettes de concentration concernent bien entendu la concentration en ions H⁺. En outre, elles sont données pour la préparation de 1 litre de solution moussante. Elles représentent donc la concentration en mole/l dans 1 litre de solution moussante préparée à partir de cette composition.

Selon l'invention, l'agent actif de décontamination peut être une base ou un mélange de bases, par exemple inorganique(s), avantageusement choisi(s) dans le groupe comprenant la soude, la potasse, le carbonate de sodium etc. Selon l'invention, la base est avantageusement présente à une

concentration inférieure à 2 mol.l^{-1} , de préférence allant de 0,5 à $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Ces fourchettes de concentration concernent bien entendu la concentration en ions OH^- . En outre, elles sont données pour la 5 préparation de 1 litre de solution moussante. Elles représentent donc la concentration en mole/l dans 1 litre de solution moussante préparée à partir de cette composition.

Ainsi, selon la composition précitée choisie, 10 conforme à la présente invention, une mousse acide ou alcaline pourra présenter, soit des propriétés de dissolution de dépôts radioactifs irradiants par exemple pour l'élimination de contaminations non fixées sur une surface, soit des propriétés de corrosion 15 contrôlée de la surface pour une contamination fixée sur celle-ci.

Avantageusement, la composition de la présente invention présente une viscosité à 0,3 rpm (Brookfield LVT, module x) comprise entre 100 et 50000 cP. Cette 20 viscosité permet en effet une durée de vie prolongée de la mousse, ainsi que la possibilité de projeter cette solution au moyen d'une buse, ou de la faire traverser un garnissage poreux pour générer une mousse.

La mousse peut être générée à partir de cette 25 solution moussante par tout système de génération de mousse de l'art antérieur : agitation mécanique, barbotage, mélangeur statique à bille ou tout autre dispositif assurant le mélange gaz-liquide, tel que les dispositifs décrits dans FR-A-2 817 170, ou alors un 30 dispositif utilisant une buse de projection ou de pulvérisation, etc.

La mousse générée peut agir en statique, elle a une durée de vie importante, généralement comprise entre 1 et 10 heures, et permet une durée d'action sur la surface contrôlée du fait du contrôle du temps de drainage grâce à l'agent gélifiant.

La présente invention se rapporte également à un procédé de décontamination d'une surface comprenant une étape consistant à mettre la surface à décontaminer en contact avec une mousse préparée à partir de la composition de la présente invention, c'est à dire avec une solution moussante conforme à la présente invention.

L'invention se rapporte de manière générale au traitement, en particulier à la décontamination, de surfaces de tout type, par exemple de verre, de plastique, métalliques, etc., qui peuvent être importantes, qui ne sont pas nécessairement horizontales, mais qui peuvent être inclinées ou même verticales. Elle peut être utilisée par exemple pour décontaminer des cuves, des gaines de ventilation, des piscines d'entreposage, des boîtes à gants, des générateurs de vapeurs, des conduites, des sols, etc.

Les mousses de décontamination peuvent être utilisées aussi bien dans le cadre de maintenances périodiques d'installations industrielles existantes, que dans le cadre de démantèlements de telles installations. Ces installations peuvent être par exemple des installations nucléaires ou de chimie industrielle en général.

La mise en contact de la mousse avec la surface à traiter peut se faire par les procédés classiques de

remplissage, par exemple d'une cuve, d'un réservoir ou d'une conduite, dont les parois sont à décontaminer ; de pulvérisation ou projection sur la surface à décontaminer ; de mise en circulation de la mousse dans une installation dont les surfaces sont à décontaminer ; etc.

Par exemple, la mousse peut être appliquée sur la surface à décontaminer par tout procédé classique de pulvérisation au moyen d'une pompe et d'une buse. Pour la pulvérisation, l'éclatement du jet de mousse sur la surface à décontaminer peut être obtenu par exemple avec une buse à jet plat ou à jet rond. Le court temps de reprise de la viscosité de la composition de la présente invention permet à la mousse pulvérisée d'adhérer suffisamment longtemps à la surface sur laquelle la mousse est projetée.

Par exemple, pour décontaminer une cuve, le procédé de la présente invention peut consister simplement à remplir la cuve avec la mousse de la présente invention pour que ses surfaces soient en contact avec la mousse. La mousse se dégrade alors naturellement "en statique" sous l'effet de son drainage gravitationnel. Le terme "statique" est alors opposé à l'application dynamique des mousses consistant en une circulation ou une pulvérisation. La mousse peut aussi être appliquée uniquement sur les surfaces de la cuve sans forcément la remplir.

Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de décontamination d'une installation qui comprend la simple introduction de la mousse par simple remplissage à l'intérieur de l'installation, le

maintien en "statique" de cette mousse à l'intérieur du volume, par exemple à une température comprise entre 20°C et 50°C, pendant la durée de drainage de la mousse, le plus souvent comprise entre 1 et 10 heures,
5 et suffisante pour garantir la décontamination, puis enfin l'élimination du liquide drainé par simple vidange.

Le traitement de décontamination de la surface peut consister en plusieurs applications de la même mousse ou avec des mousses de nature différente appliquées successivement. Chacun de ces traitements peut comprendre un remplissage du volume à décontaminer ou une projection de la mousse sur une surface, un maintien pendant plusieurs heures de la mousse en
15 statique durant son drainage et l'élimination du liquide drainé par simple vidange. Les inventeurs ont toutefois noté que, du fait de la durée de vie de la mousse de la présente invention, plus longue que celle des mousses de l'art antérieur, un nombre réduit
20 d'applications, voir une seule application, est suffisante pour obtenir un traitement efficace d'une surface, là où plusieurs applications étaient nécessaires avec les mousses de l'art antérieur.

La durée de mise en contact dépendra
25 essentiellement de la nature de la décontamination, de la composition et de la nature de la mousse, et de la nature de la surface. Généralement, une durée de mise en contact pouvant aller de 15 minutes à 10 heures suffit pour un traitement efficace. Cette durée sera
30 adaptée suivant les besoins dans l'application faite de la présente invention.

La présente invention garantit un traitement, en particulier une décontamination, efficace du fait que la durée de vie de la mousse, et donc le temps de contact de la mousse avec la paroi est augmenté et 5 ajustée par l'ajout de l'agent gélifiant qui retarde le drainage. En outre, sur des surfaces verticales, ou même des plafonds, les mousses de la présente invention, du fait de la présence de l'agent gélifiant, adhèrent mieux que les mousses de l'art antérieur, ce 10 qui augmente encore l'efficacité de traitement ou de décontamination sur ces surfaces.

Le liquide drainé obtenu en fin de vie de la mousse de la présente invention peut être évacué facilement par vidange et traité par les filières 15 classiques de décontaminations des effluents liquides. Il peut également être régénéré, par exemple de la manière décrite dans le document FR-A-2 817 170, pour reconstituer une mousse.

Le procédé de la présente invention peut 20 comprendre en outre, après l'étape de mise en contact de la surface à décontaminer avec la mousse, une étape de rinçage de ladite surface au moyen d'une mousse ou d'une solution de rinçage. La mousse ou la solution de rinçage peut être toute mousse ou solution appropriée 25 suivant la nature de la mousse de décontamination et/ou de la surface à rincer. Il peut s'agir simplement d'une mousse classique de rinçage, ou d'une mousse de rinçage conforme à la présente invention, c'est à dire comprenant simplement un tensioactif et un agent 30 gélifiant, et, éventuellement, un composé tampon classique permettant de neutraliser l'agent de

décontamination acide ou basique utilisé précédemment ou un composé de traitement de la surface. Il peut s'agir aussi d'une solution aqueuse, par exemple de l'eau.

5 Les intérêts d'un tel traitement dit par "mousse gélifiée" conforme à la présente invention par rapport aux traitements existants sont nombreux.

D'abord, on dispose des avantages classiques du traitement par mousse, c'est à dire notamment de la 10 diminution du volume d'effluents produits. En effet, la mousse est constituée d'une dispersion de bulles d'air dans du liquide et peut être caractérisée par son foisonnement « F » défini dans les conditions normales de température et de pression par la relation (1) 15 suivante :

$$F = (V_{\text{gaz}} + V_{\text{liquide}}) / V_{\text{liquide}} = V_{\text{mousse}} / V_{\text{liquide}}$$

dans laquelle V représente un volume de liquide, de gaz ou de mousse comme cela est indiqué.

Les mousses de décontamination préparées à partir 20 de la composition de la présente invention, présentent avantageusement un foisonnement de l'ordre de 10 à 15. Elles permettent donc de décontaminer un grand volume, par exemple de 100 m³, avec moins de 10 m³ de liquide.

Un autre avantage, notamment dans le cas de la 25 décontamination par projection de mousse gélifiée sur des surfaces d'installations radioactives, est que la mousse gélifiée de la présente invention produit de plus faibles quantités d'effluents radioactifs du fait de sa longue durée de vie, alors que les projections de 30 solutions aqueuses ou mousses de l'art antérieur produisent de grandes quantités d'effluents radioactifs

pour une efficacité limitée en raison du faible temps de contact avec les surfaces traitées.

Un autre avantage de la présente invention réside dans le fait que suite au drainage naturel de la mousse de la présente invention, le liquide drainé contaminé est récupéré, et la surface ne nécessite d'être rincée qu'avec très peu d'eau, c'est à dire environ 1 litre/m². Ainsi, moins d'effluents liquides à traiter sont générés par la suite. Il en découle une simplification en terme de filière globale de traitement de la contamination, et une diminution de la pollution.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées.

20 Brève description des figures

- La figure 1 est une représentation schématique du dispositif utilisé par les inventeurs pour générer une mousse à partir d'une solution aqueuse de la composition de la présente invention, et pour mesurer des cinétiques de drainage de la mousse obtenue.

- La figure 2 est un graphique illustrant des cinétiques de drainage exprimées en fractions (F) de liquide récupéré (en g) en fonction du temps (t) (en minutes), pour différentes mousses obtenues à partir de différentes compositions de la présente invention.

- La figure 3 est un graphique illustrant des

cinétiques de drainage exprimées en volumes (V) de liquide drainé (en ml) en fonction du temps (t) (en minutes), pour différentes mousses obtenues d'une part à partir de différentes compositions de la présente invention et d'autre part à partir de compositions sans agent gélifiant.

- La figure 4 est une représentation schématique du dispositif utilisé par les inventeurs pour générer une mousse à partir d'une composition de la présente invention, et pour mettre en œuvre un procédé de décontamination d'une surface selon la présente invention.

- La figure 5 est un graphique illustrant l'influence de la quantité de gomme de xanthane (Xant) (en g/l), sur le retard au drainage (stabilité de la mousse) : hauteur de liquide drainé (H) (en mm) en fonction du temps (t) (en minutes). Sur cette figure, la légende indique les différentes solutions moussantes testées, F désigne le foisonnement de chaque mousse obtenue.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 : MOUSSES DE L'ART ANTERIEUR

On a étudié les propriétés de drainage et d'efficacité de mousses préparées à partir de cinq solutions moussantes contenant chacune un mélange de référence de deux tensioactifs : Oramix (marque de commerce) à 8 g/l et Amoyl (marque de commerce) à 3 g/l.

Une formulation, appelée formulation de référence

(permettant la génération d'une mousse de référence), ne contenait pas d'agent de décontamination.

Les quatre autres formulations se différenciaient par la nature de l'agent de décontamination :

- 5 - 1^{ère} formulation : du carbonate de sodium à une concentration de 1 mol.l⁻¹,
- 2^{ème} formulation : un mélange d'acide fluorhydrique à une concentration de 0,05 mol.l⁻¹ et d'acide nitrique à une concentration de 10. 2 mol.l⁻¹,
- 3^{ème} formulation : un mélange d'acide oxalique à une concentration de 0,6 mol.l⁻¹ et d'acide nitrique à une concentration de 0,5 mol.l⁻¹,
- 15 4^{ème} formulation : un mélange d'eau oxygénée à une concentration de 1 mol.l⁻¹ et d'acide nitrique à une concentration de 3 mol.l⁻¹.

Aucun point de trouble n'a été observé entre 20 et 50°C

Ces solutions moussantes ont ensuite été 20 utilisées pour générer des mousses de foisonnement contrôlées à l'aide d'un générateur statique à billes de verre (Q_1 = débit de solution moussante, Q_g = débit d'air, $F = (Q_g+Q_1)/Q_1$).

Un protocole expérimental a été mis au point pour 25 tracer la cinétique de drainage de chacune des mousses dans des conditions proches d'une réalité industrielle grâce au dispositif (I) schématisé sur la figure 1. Sur cette figure, les références suivantes indiquent les éléments suivants du dispositif (I) :

30 (3) : réservoir de préparation de la solution moussante ; (5) : solution moussante ; (7) : agitateur

mécanique ; (9) pompe ; (11) : système d'apport d'air comprimé ; (13) : régulateur de débit ; (15) : générateur de mousse ; (17) conduites ; (19) : réservoir de réception de la mousse ; (21) : mousse ; 5 (23) : vanne manuelle ; et (25) : cuve de récupération du liquide drainé.

Chacune des cinq formulations présente une excellente moussabilité puisque des mousses de foisonnement supérieur à 10 ont été préparées.

10 Il ressort des études cinétiques que la présence des agents de décontamination ne modifie pas ou peu la cinétique de drainage par rapport à la mousse de référence sans agent de décontamination comme le montre la figure 2.

15 Sur l'ensemble des formulations préparées, plus de la moitié du liquide draine en moins de 8 minutes et les durées de vie de chacune des formulations restent courtes (15 à 25 minutes).

20 EXEMPLE 2 : MOUSSES DE LA PRÉSENTE INVENTION

L'ajout d'une faible quantité, c'est à dire de 0,1% en poids ou 1 g/l, de gomme de xanthane, utilisé en tant qu'agent gélifiant au sens de la présente invention, aux différentes formulations de solutions moussantes de l'exemple 1 stabilise l'ensemble des mousses comme le montre la figure 3.

25 L'ajout de 1 g/l de gomme de xanthane a pour effet de retarder considérablement le drainage de chacune des formulations de mousse et d'augmenter ainsi 30 la durée de vie de la mousse.

Le tableau 1 ci-dessous rassemble le temps $t_{1/2}$

nécessaire pour que la moitié du liquide contenu dans la mousse draine et la durée de vie t_1 le temps pour que la totalité du liquide de la mousse draine pour les différentes mousses étudiées.

5

Tableau 1 : Durée de vie t_1 et temps $t_{1/2}$ pour différentes formulations de mousses

	Sans gomme de xanthane	1 g/l de gomme de xanthane		
Durée de vie t et de demi-vie $t_{1/2}$ (en min et s)	$t_{1/2}$	t_1	$t_{1/2}$	t_1
Mousse acide nitrique + eau oxygénée	4'30"	15'	18' ..	50'
Mousse acide nitrique + acide fluorhydrique	4'30"	15'	24'	60'
Mousse acide nitrique + acide oxalique	6'	20'	36'	80'
Mousse alcaline au carbonate de sodium	7'30"	25'	90'	>120'

Avec une quantité de 1 g/l de gomme de xanthane,
10 le temps $t_{1/2}$ se situe aux environ de 20 minutes pour les deux formulations acides contenant l'eau oxygénée et l'acide fluorhydrique. La mousse contenant l'acide oxalique est la plus stable des mousses acides avec un temps $t_{1/2}$ de près de 40 minutes. Enfin, la mousse
15 alcaline draine très lentement puisqu'il faut près d'une heure et demie pour récupérer la moitié du liquide.

Ces résultats montrent que l'ajout d'une faible quantité de gomme de xanthane, de 0,1% en poids ou

1 g/l, stabilise l'ensemble des formulations de l'exemple 1.

En effet, des gains très substantiels sur la stabilité des formulations sont obtenus puisque des 5 durées de vie comprises entre 50 et 120 minutes, ont pu être observées dès le simple ajout d'une quantité faible de gomme de xanthane.

Des tests ont été réalisés pour mettre en évidence le lien entre la quantité d'agent gélifiant et 10 la durée de vie de la mousse.

La figure 5 est un graphique illustrant l'influence de la quantité de gomme de xanthane sur le retard au drainage (stabilité de la mousse).

Tant que le liquide ne draine pas, la mousse est 15 stable. La mousse ne draine pas pendant 20 minutes pour 1 g/l de gomme de xanthane, 60 minutes pour 2 g/l de gomme de xanthane et 120 minutes pour 3 g/l de gomme de xanthane. Il apparaît également sur ce graphique que les solutions moussantes sans agent gélifiant drainent 20 immédiatement ($t = 0$ minute).

EXEMPLE 3 : TRAITEMENT D'UNE SURFACE AVEC DES MOUSSES
DE LA PRESENTE INVENTION

L'efficacité des mousses de l'exemple 2 a par 25 ailleurs été testée pour la décontamination de surfaces.

L'objectif est en effet de démontrer que les mousses préparées avec les solutions moussantes de la présente invention peuvent par exemple solubiliser un 30 dépôt d'insolubles reconstitué simulant un dépôt réel irradiant adhérant à une paroi.

Des plaques en acier inoxydable recouvertes de dépôts adhérents sont suspendues dans une colonne en plexiglas de 30 litres dans le dispositif (II) représenté schématiquement sur la figure 4. Sur cette 5 figure, les références suivantes indiquent les éléments suivants du dispositif (II) :

(40) : colonne en plexiglas ; (42) : plaques en acier suspendues ; (44) : vanne ; (46) générateur de mousse à lit de billes de verre ; (48) : système 10 d'apport d'air comprimé ; (50) : conduite d'amenée de la mousse générée dans la colonne (40) ; (52) : conduite de récupération du liquide de drainage ; (54) vanne ; (56) : pompe ; (58) : amortisseur de pulsation ; (60) : filtre ; (62) : tube de 15 prélèvement ; (64) : réacteur de préparation de la solution moussante ; (66) solution moussante ; (68) : agitateur mécanique ; (70) : thermomètre ; (72) : conduite d'alimentation en eau ; (74) : conduite d'alimentation en composés de la solution moussante ; 20 (76) : conduite d'alimentation du générateur de mousse (46) en solution moussante ; (78) réservoir d'alcool ; (80) pompe doseuse d'alcool ; (82) conduite de récupération de la mousse.

Les deux plaques (42) recouvertes du dépôt à 25 solubiliser sont volontairement placées au centre de la colonne. On remplit la colonne jusqu'à immerger complètement les échantillons et on arrête la génération lorsque le bord le plus haut de chacune des deux plaques est à une profondeur de 10 cm dans la 30 mousse. Ce niveau de mousse correspond à 20 litres de mousse et est volontairement limité pour quantifier

l'efficacité de la partie haute de la mousse.

La faible immersion des plaques est pénalisante puisque la mousse s'assèche par le haut sous l'effet du drainage gravitationnel. Les temps de contact 5 mousse/dépôt sont alors plus courts et peuvent s'avérer insuffisants pour assurer une dissolution efficace. Cependant, si la dissolution s'avère importante en partie haute de la mousse, elle le sera encore davantage au sein de la mousse.

10 On déclenche le chronomètre lorsque l'on a rempli la colonne avec 20 litres de mousse et on laisse agir la mousse en statique. L'échantillon est retiré au bout d'un temps donné afin d'évaluer par pesée la dissolution du dépôt. Si l'on a placé deux 15 échantillons, l'un peut être retiré au bout d'une heure d'immersion par exemple, l'autre après deux heures.

Pour effectuer ces expériences de dissolution de dépôt, les mousses sont obtenues successivement de la manière suivante. On prépare 4 litres d'une solution 20 contenant l'un des trois réactifs, les tensioactifs et la gomme de xanthane. La solution est placée sous agitation dans le réacteur (64) thermostaté entre 20 et 50°C. Puis, un mélange gaz liquide de proportion connue est ensuite généré au travers d'un lit de billes de 25 verre : environ 12 litres par heure de solution acide sont mélangés avec un débit gazeux contrôlé de 180 litres par heure d'air pour générer une mousse relativement humide de foisonnement connu voisin de 14.

Des essais en phase mousse ont été menés par 30 exemple avec la formulation moussante carbonatée et contenant 1,5 g/l de gomme de xanthane, de la marque

Rhodopol 23. La durée de vie de la mousse est alors de l'ordre de 2 à 3 heures.

Un premier dépôt adhérent, échantillon 1, d'une épaisseur de 0,5 mm, soit 1 g sur 25 cm², est placé au sein de la colonne. L'objectif de l'essai est de laisser agir une mousse carbonatée en statique et de récupérer l'échantillon une fois que la mousse est revenue à l'état liquide. L'essai est effectué en préchauffant la solution moussante à 50°C, ce qui permet d'obtenir une température au sein de la mousse de 33°C. Au bout d'une heure, la température de la mousse est de 30°C, et au bout de deux heures de 28°C. Au bout de 3 heures, la température est celle du laboratoire (27°C) et la mousse carbonatée, obtenue à partir d'une solution 1 M, a drainé totalement.

L'échantillon, invisible au début car immergé dans la mousse, apparaît totalement débarrassé du dépôt.

Ce résultat qualitatif, très positif, a motivé l'introduction de deux dépôts de MoZr plus épais d'environ 1,2 mm d'épaisseur de manière à quantifier la vitesse de dissolution sur les deux premières heures du traitement. Un dépôt est retiré au bout d'une heure de contact avec la mousse, l'autre au bout de deux heures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 à la page suivante.

Il apparaît que la masse dissoute en deux heures, c'est à dire 0,74 g ou 0,71 g, est pratiquement double de celle dissoute sur la première heure, c'est à dire 0,42 g (légèrement inférieure puisque la température moyenne sur la deuxième heure est plus faible de 3°C).

A une température moyenne de la mousse de 30°C, la vitesse de dissolution d'un dépôt de 25 cm² au contact de la mousse est de l'ordre de 0,4 g/h, soit encore 0,2 mm/h, à comparer au 0,8 g/h obtenue en phase liquide à 30°C. Cette vitesse de dissolution, quasiment constante sur les deux premières heures, montre, comme dans le cas de la phase liquide, que la dissolution est régulière et homogène sur la surface. Elle permet avantageusement de solubiliser totalement un dépôt irradiant de 0,5 mm en 3 heures à 30°C.

Ce résultat permet d'envisager d'utiliser, plutôt qu'un rinçage au carbonate de sodium en phase liquide, un rinçage en phase mousse selon l'invention qui permet de diminuer la quantité de sodium utilisée pénalisante pour la formation ultime des verres de conditionnement.

Tableau 2 : Pertes de masse d'un dépôt de MoZr au contact d'une mousse statique contenant du carbonate de sodium (1 M)

Echantillon	Temps d'immersion dans la mousse	Température	Masse de dépôt initial (25 cm ²) en (g)	Perte de masse pendant le temps d'immersion (g)
2	1 heure	1h de 33°C à 30°C	2,4	0,42
3	2 heures	1h de 33°C à 30°C 1h de 30°C à 28°C	2,49	0,74
3	1 heure supplémentaire (48h après)	1 h de 36°C à 30°C	1,75	0,49
3	2 heures supplémentaires	2 h de 35°C à 28°C	1,26	0,71

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une solution aqueuse qui comprend par litre de solution :

5 - 0,2 à 2% en poids d'agent tensioactif organique moussant ou d'un mélange d'agents tensioactifs moussants,

- de 0,1 à 1,5% en poids d'agent gélifiant, et éventuellement,

10 - 0,2 à 7 moles d'acide ou de base inorganique de décontamination radioactive ou de mélange d'acides ou de bases inorganiques de décontamination radioactive,

15 dans un procédé de décontamination radioactive d'une surface.

2. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'agent tensioactif est un tensioactif non ionique moussant.

20

3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent tensioactif est un tensioactif non ionique moussant choisi dans la famille des alkylpolyglucosides ou alkylpolyétherglucosides.

25

4. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent tensioactif est un tensioactif amphotère.

30

5. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent tensioactif est un tensioactif

amphotère choisi dans la famille des sulfobétaïnes, dans la famille des alkylamidopropylhydroxysulfobétaïnes ou dans la famille des amine-oxydes.

5

6. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'acide est choisi dans le groupe comprenant l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide oxalique, 10 ou est un mélange d'acides de ce groupe.

7. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'acide est en une quantité de 0,3 à 7 moles.

15

8. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'acide est en une quantité de 1 à 4 moles.

20

9. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la base est choisie à partir du groupe comprenant la soude, la potasse, le carbonate de sodium, ou est un mélange de bases de ce groupe.

25

10. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la base est en une quantité inférieure à 2 moles.

11. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la base est en une quantité de 0,5 à 1,5 moles.

30

12. Utilisation selon la revendication 1, dans

laquelle l'agent gélifiant est un agent organique épaississant présentant un comportement rhéologique de type pseudo-plastique.

5 13. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent gélifiant est choisi dans le groupe comprenant un polymère hydrosoluble, un hydrocolloïde, un hétéropolysaccharide, ou dans le groupe comprenant les dérivés cellulosiques.

10

14. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent gélifiant est choisi dans le groupe comprenant les hétéropolysaccharides choisis dans la famille des polymères polyglucosidiques à chaînes 15 ramifiées trisaccharidiques ; les dérivés cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose ou un polysaccharide contenant le glucose comme seul monomère.

20

15. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent gélifiant est de la gomme de xanthane.

16. Procédé de décontamination d'une surface comprenant une étape consistant à mettre la surface à 25 décontaminer en contact avec une mousse préparée à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

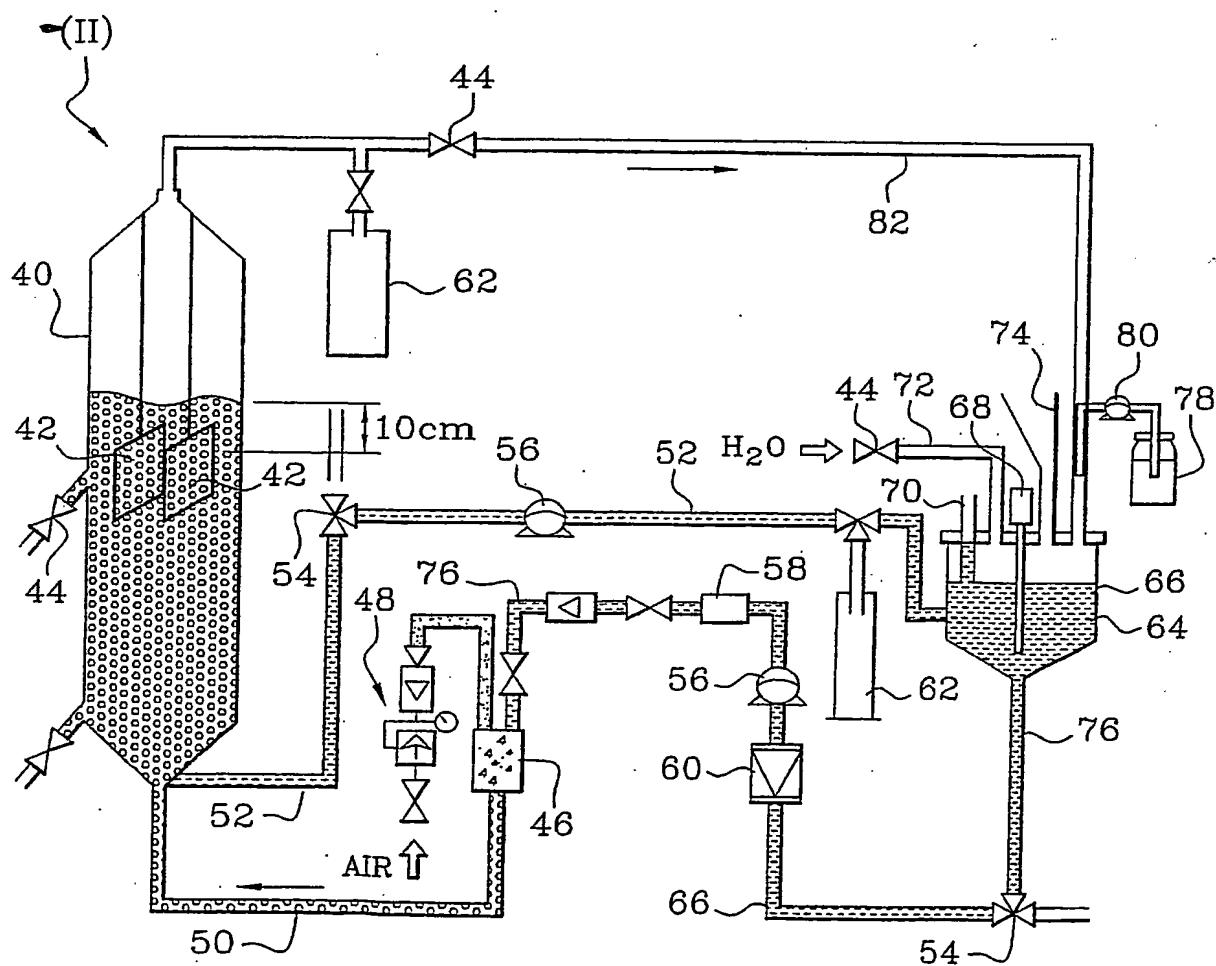
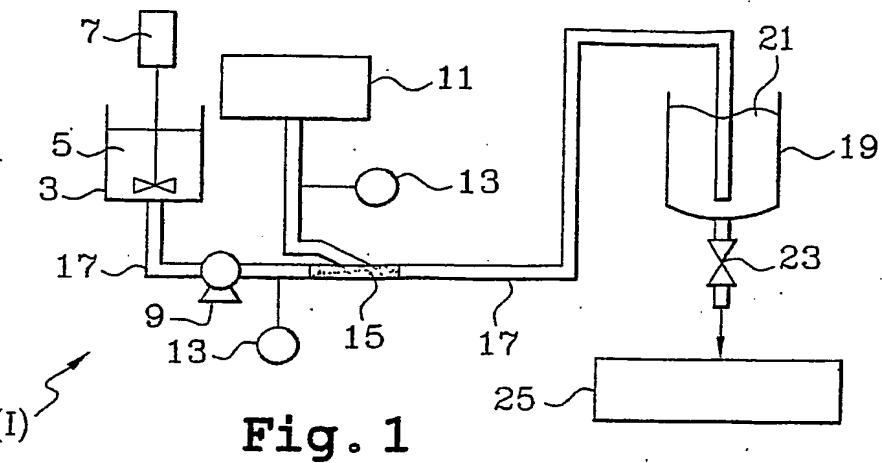
17. Procédé de décontamination d'une surface 30 selon la revendication 16, dans lequel la mise en contact de la surface à décontaminer avec la mousse

dure de 1 à 10 heures.

18. Procédé de décontamination d'une surface selon la revendication 16, comprenant en outre, après 5 l'étape de mise en contact de la surface à décontaminer avec la mousse, une étape de rinçage de ladite surface au moyen d'une solution de rinçage.

19. Procédé de décontamination selon la 10 revendication 16, 17 ou 18, dans lequel la décontamination est une décontamination radioactive.

1/3



2/3

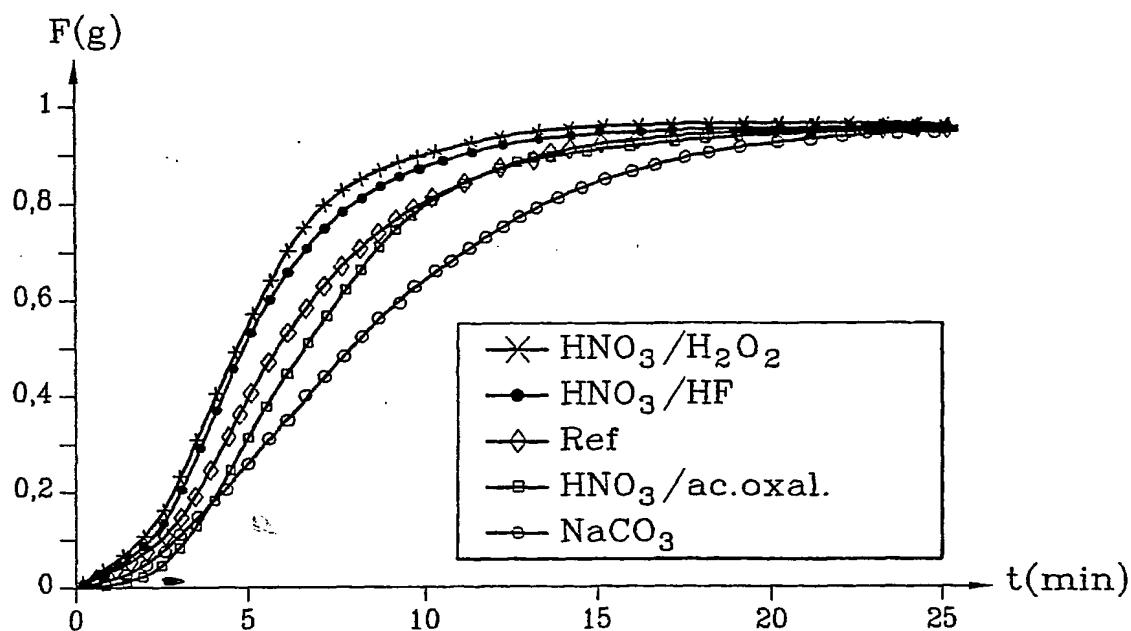


Fig. 2

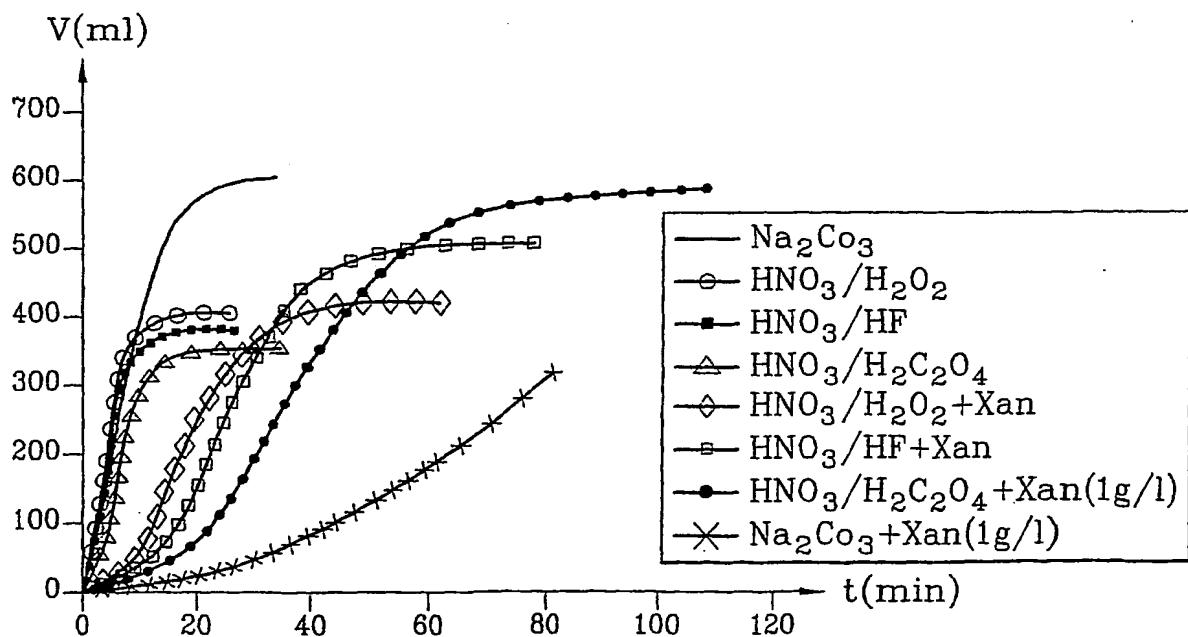


Fig. 3

3/3

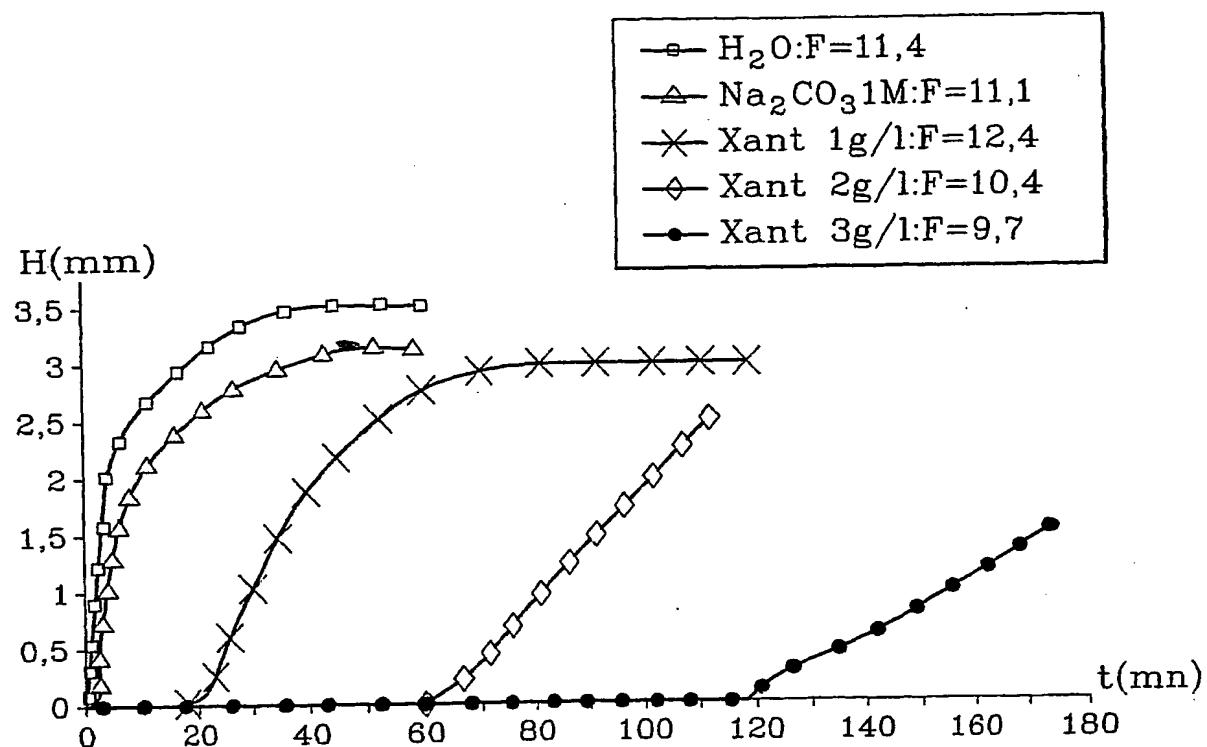


Fig. 5